

- Partikelschaumstoffformteile aus expandierbaren, Füllstoff enthaltenden Polymergranulaten

10/581679

Beschreibung

AP3 Rec'd PCT/PTO 06 JUN 2005

5

Die Erfindung betrifft, Partikelschaumstoffformteile mit einer Dichte im Bereich von 8 bis 200 g/l, die durch Verschweißen von vorgesäumten Schaumpartikeln aus expandierbaren, Füllstoff enthaltenden, thermoplastischen Polymergranulaten erhältlich sind, sowie Verfahren zur Herstellung der expandierbaren Polymergranulate.

10

Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren, wie expandierbarem Polystyrol (EPS) durch Suspensionspolymerisation ist seit langem bekannt. Diese Verfahren haben den Nachteil, dass große Mengen Abwasser anfallen und entsorgt werden müssen. Die Polymerisate müssen getrocknet werden um Innenwasser zu entfernen. Außerdem führt die Suspensionspolymerisation in der Regel zu breiten Perlgrößenverteilungen, die aufwändig in verschiedene Perlfraktionen gesiebt werden müssen.

20

Weiterhin können expandierte und expandierbare Styrolpolymerivate mittels Extrusionsverfahren hergestellt werden. Hierbei wird das Treibmittel z.B. über einen Extruder in die Polymerschmelze eingemischt, durch eine Düsenplatte gefördert und zu Partikeln oder Strängen granuliert (US 3,817,669, GB 1,062,307, EP-B 0 126 459, US 5,000,891).

25

Die EP-A 668 139 beschreibt ein Verfahren zur wirtschaftlichen Herstellung von expandierbarem Polystyrolgranulat (EPS) wobei die treibmittelhaltige Schmelze mittels statischer Mischelemente in einer Dispergier-, Halte- und Abkühlstufe hergestellt und anschließend granuliert wird. Aufgrund der Abkühlung der Schmelze auf wenige Grad über der Erstarrungstemperatur ist die Abführung hoher Wärmemengen notwendig.

30

Um das Aufschäumen nach der Extrusion weitgehend zu verhindern, wurden verschiedene Verfahren für die Granulierung, wie Unterwassergranulierung (EP-A 305 862), Sprühnebel (WO 03/053651) oder Zerstäubung (US 6,093,750) vorgeschlagen.

35

Die DE 198 19 058 beschreibt schwach angesäumte, expandierbare Styrolpolymerivate, die durch Extrusion einer Schmelze von treibmittelhaltigem Polystyrol und Unterwassergranulierung in ein Wasserbad mit einer Temperatur zwischen 50 und 90°C und 2 bis 20 bar Druck.

40

Die GB 1 048 865 beschreibt Polystyrol-Extrusionsschaumstoffe mit hohem Füllstoffgehalt in Form von Platten, Streifen und Bändern mit Dichten im Bereich von 100 bis 1100 kg/m<sup>3</sup>. Hierbei wird treibmittelhaltiges Polystyrol mit den Füllstoffen vorgemischt

und in einem Extruder gegeben. Expandierbares Styrol und Polystyrolpartikel-schaumstoffe mit hohem Füllstoffgehalt sind nicht beschrieben.

Die WO 03/035728 beschreibt die Herstellung von expandierbarem Polystyrol, das 5 einen anorganischen Füllstoff mit einem durchschnittlichen Durchmesser im Bereich von 0,01 bis 100 µm, einem Brechungsindex über 1,6 und einem Colour Index von 22 oder darunter. In den Beispielen werden 1 bis 4 Gew.-% TiO<sub>2</sub> als Ersatz für IR-Absorber, wie Graphit, eingesetzt, um die Wärmeleitfähigkeit der Schaumstoffe zu verringern.

10 Halogenfreie Flammenschutzmittel enthaltende, expandierbare Styrolpolymerisate sind bekannt. Nach EP-A 0 834 529 wird als Flammeschutzmittel mindestens 12 Gew.-% einer Mischung aus einer Phosphorverbindung und einem wasserabspaltenden Metallhydroxid, beispielsweise Triphenylphosphat und Magnesiumhydroxid eingesetzt, um 15 Schaumstoffe zu erhalten, die den Brandtest B2 nach DIN 4102 bestehen.

Die WO 00/34342 beschreibt expandierbare Styrolpolymerisate, die als Flammeschutzmittel 5 bis 50 Gew.-% Blähgraphit sowie gegebenenfalls 2 bis 20 Gew.-% einer Phosphorverbindung enthalten.

20 Die WO 98/51735 beschreibt Graphitpartikel enthaltende expandierbare Styrolpolymere mit verringriger Wärmeleitfähigkeit, die durch Suspensionspolymerisation oder durch Extrusion in einem Zweischnickextruder erhältlich sind. Aufgrund der hohen Scherkräfte in einem Zweischnickextruder beobachtet man in der Regel einen signifikanten 25 Molekulargewichtsabbau des eingesetzten Polymeren und/oder teilweise Zersetzung von zugegebenen Additiven, wie Flammeschutzmittel.

Zur Erzielung optimaler Dämmeigenschaften und guter Oberflächen der Schaumstoffkörper ist die Zellzahl und Schaumstruktur, die sich beim Verschäumen der expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) einstellt, von entscheidender Bedeutung. Die durch 30 Extrusion hergestellten EPS-Granulaten lassen sich häufig nicht zu Schaumstoffen mit optimaler Schaumstruktur verschäumen.

Ferner ist es bekannt, anorganischen Stoffe, wie Talk, Ruß, Graphit oder Glasfasern in 35 geringen Mengen den Polymeren zur Keimbildung in Schäumprozessen beizugeben. Bei höheren Konzentrationen erhält man in der Regel offenzellige Schaumstoffe. So beschreibt die EP-A 1 002 829 die Suspensionspolymerisation von Styrol in Gegenwart von silylierten Glasfasern zu EPS-Partikeln, die zu einem offenzelligen Schaumstoff verarbeitet werden.

40 Bei der Herstellung von expandierbarem Polystyrol durch Suspensionspolymerisation muss häufig das Verfahren an die jeweiligen Zusatzstoffe angepasst werden, um Koa-

gulationen zu vermeiden. Zur gezielten Anpassung der physikalischen Eigenschaften von Schaumstoffen sowie zur Streckung und damit verbundenen Einsparung von Kunststoffen wäre es wünschenswert, expandierbare thermoplastische Polymergranulate mit hohen Füllstoffmengen auf einfache Weise zugänglich zu machen.

5

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, expandierbare thermoplastische Polymergranulate bereitzustellen, die bei hohen Füllstoffgehalten zu überwiegend geschlossenzelligen Schaumstoffpartikeln vorschäubar und zu Partikelschaumformkörpern mit einer Dichte im Bereich von 8 bis 200 g/l verschweißbar sind.

10

Demgemäß wurden Partikelschaumformteile, erhältlich durch Verschweißen von vorgeschäumten Schaumpartikeln aus expandierbaren, Füllstoff enthaltenden, thermoplastischen Polymergranulaten, gefunden, wobei der Partikelschaumstoff eine Dichte im Bereich von 8 bis 200 g/l, bevorzugt im Bereich von 10 bis 50 g/l aufweist.

15

Überraschenderweise zeigen der erfindungsgemäßen Partikelschaumformteile trotz der Anwesenheit von Füllstoffen eine hohe Geschlossenzzelligkeit, wobei in der Regel mehr als 60%, bevorzugt mehr als 70, besonders bevorzugt mehr als 80 % der Zellen der einzelnen Schaumpartikel geschlossenzzellig sind.

20

Als Füllstoffe kommen organische und anorganische Pulver oder Faserstoffe, sowie Mischungen davon in Betracht. Als organische Füllstoffe können z. B. Holzmehl, Stärke, Flachs-, Hanf-, Ramie-, Jute-, Sisal- Baumwoll- Cellulose oder Aramidfasern eingesetzt werden. Als anorganische Füllstoffe können z. B. Carbonate, Silikate, Schwerspat, Glaskugeln, Zeolithe oder Metalloxide eingesetzt werden. Bevorzugt werden pulvelförmige anorganische Stoffe, wie Talk, Kreide, Kaolin ( $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ ), Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Aluminiumnitrit, Aluminiumsilikat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Kieselsäure, Quarzmehl, Aerosil, Tonerde oder Wollastonit oder Kugel- oder faserförmige, anorganische Stoffe, wie Glaskugeln, Glasfasern oder Kohlefasern.

Die mittleren Teilchendurchmesser bzw. bei faserförmigen Füllstoffen die Länge sollte im Bereich der Zellgröße oder kleiner liegen. Bevorzugt wird ein mittlerer Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 100 µm, bevorzugt im Bereich von 2 bis 50 µm.

35

Besonders bevorzugt werden anorganische Füllstoffe mit einer Dichte im Bereich von 2,0 – 4,0 g/cm<sup>3</sup> insbesondere im Bereich von 2,5 – 3,0 g/cm<sup>3</sup>. Der Weißgrad/Helligkeit (DIN/ISO) beträgt bevorzugt 50 – 100%, insbesondere 70 – 98%. Die Ölzahl nach ISO 787/5 der bevorzugten Füllstoffe liegt im Bereich von 2 – 200 g/100 g, insbesondere im Bereich von 5 – 150 g/100 g

- Durch die Art und Menge der Füllstoffe können die Eigenschaften der expandierbaren thermoplastischen Polymeren und der daraus erhältlichen Partikelschaumformteile beeinflussen. Der Anteil des Füllstoffes liegt in der Regel im Bereich von 1 bis 50, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das thermoplastische Polymer. Bei Füllstoff-  
5 gehalten im Bereich von 5 bis 15 Gew.-% wird keine wesentliche Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Partikelschaumstoffe, wie Biegefestigkeit oder Druckfestigkeit beobachtet. Durch die Verwendung von Haftvermittlern, wie Maleinsäureanhydrid-modifizierte Styrolcopolymeren, epoxidgruppenhaltige Polymere, Organosilane oder Styrolcopolymeren mit Isocyanat- oder Säuregruppen kann die Anbindung des  
10 Füllstoffes an die Polymermatrix und damit die mechanischen Eigenschaften der Partikelschaumformteile deutlich verbessert werden.

In der Regel verringern anorganische Füllstoffe die Brennbarkeit. Insbesondere durch Zusatz von anorganischen Pulvern, wie Aluminiumhydroxid kann das Brandverhalten  
15 deutlich verbessert werden.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen thermoplastischen Polymergranulate auch bei hohen Füllstoffgehalten einen geringen Treibmittelverlust bei der Lagerung. Aufgrund der nukleierenden Wirkung ist auch eine Verringerung des Treibmittel-  
20 gehaltes, bezogen auf das Polymer, möglich.

Als thermoplastische Polymere können beispielsweise Styrolpolymere, Polyamide (PA), Polyolefine, wie Polypropylen (PP), Polyethylen (PE) oder Polyethylen-Propylen-copolymeren, Polyacrylate, wie Polymethylmethacrylat (PMMA), Polycarbonat (PC),  
25 Polyester, wie Polyethylentherephthalat (PET) oder Polybutylenterephthalat (PBT), Polyethersulfone (PES), Polyehterketone oder Polyethersulfide (PES) oder Mischungen davon eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden Styrolpolymere eingesetzt.

Es hat sich gezeigt, dass Styrolpolymere mit Molekulargewichten  $M_w$  von unter 160.000  
30 bei der Granulierung zu Polymerabrieb führen. Bevorzugt weist das expandierbare Styrolpolymer ein Molekulargewicht im Bereich von 190.000 bis 400.000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 220.000 bis 300.000 g/mol auf. Aufgrund des Molekulargewichtsabbaus durch Scherung und/oder Temperatureinwirkung liegt das Molekulargewicht des expandierbaren Polystyrols in der Regel etwa 10.000 g/mol unter dem  
35 Molekulargewicht des eingesetzten Polystyrols.

Um möglichst kleine Granulatpartikel zu erhalten, sollte die Strangauflweitung nach dem Düsenaustritt möglichst gering sein. Es hat sich gezeigt, dass die Strangauflweitung unter anderem durch die Molekulargewichtsverteilung des Styrolpolymeren beeinflusst werden kann. Das expandierbare Styrolpolymer sollte daher bevorzugt eine Molekulargewichtsverteilung mit einer Uneinheitlichkeit  $M_w/M_n$  von höchstens 3,5, beson-

- ders bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 2,8 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1,8 bis 2,6 aufweisen.

Bevorzugt werden als Styrolpolymere glasklares Polystyrol (GPPS), Schlagzähpolystyrol (HIPS), anionisch polymerisiertes Polystyrol oder Schlagzähpolystyrol (A-IPS), Styrol-a-Methstyrol-copolymere, Acrylnitril-Butadien-Styrolpolymerisate (ABS), Styrol-Acrylnitril (SAN) Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), Methacrylat-Butadien-Styrol (MBS), Methylmethacrylat-Acrylnitril-Butadien-Styrol (MABS)- polymerisate oder Mischungen davon oder mit Polyphenylenether (PPE) eingesetzt.

10

Die genannten Styrolpolymeren können zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften oder der Temperaturbeständigkeit gegebenenfalls unter Verwendung von Verträglichkeitsvermittlern mit thermoplastischen Polymeren, wie Polyamiden (PA), Polyolefinen, wie Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE), Polyacrylaten, wie Polymethylmethacrylat (PMMA), Polycarbonat (PC), Polyester, wie Polyethylenterephthalat (PET) oder Polybutylenterephthalat (PBT), Polyethersulfonen (PES), Polyetherketonen oder Polyethersulfiden (PES) oder Mischungen davon in der Regel in Anteilen von insgesamt bis maximal 30 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Polymerschmelze, abgemischt werden. Des Weiteren sind Mischungen in den genannten Mengenbereichen auch mit z. B hydrophob modifizierten oder funktionalisierten Polymeren oder Oligomeren, Kautschuken, wie Polyacrylaten oder Polydienen, z. B. Styrol-Butadien-Blockcopolymeren oder biologisch abbaubaren aliphatischen oder aliphatisch/aromatischen Copolyestern möglich.

Als Verträglichkeitsvermittler eignen sich z.B. Maleinsäureanhydrid-modifizierte Styrolcopolymere, Epoxidgruppenhaltige Polymere oder Organosilane.

Der Styrolpolymerschmelze können auch Polymerrecyklate der genannten thermoplastischen Polymeren, insbesondere Styrolpolymere und expandierbare Styrolpolymerer (EPS) in Mengen zugemischt werden, die deren Eigenschaften nicht wesentlich verschlechtern, in der Regel in Mengen von maximal 50 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%.

Die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze enthält in der Regel eine oder mehrere Treibmittel in homogener Verteilung in einem Anteil von insgesamt 2 bis 10 Gew.-% bevorzugt 3 bis 7 Gew.-%, bezogen auf die treibmittelhaltige Styrolpolymermschmelze. Als Treibmittel, eignen sich die üblicherweise in EPS eingesetzten physikalische Treibmittel, wie aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen, Alkohole, Ketone, Ether oder halogenierte Kohlenwasserstoffe. Bevorzugt wird iso-Butan, n-Butan, iso-Pantan, n-Pantan eingesetzt.

- Zur Verbesserung der Verschäumbarkeit können feinverteilte Innenwassertröpfchen in die Styrolpolymermatrix eingebracht werden. Dies kann beispielsweise durch die Zugabe von Wasser in die aufgeschmolzene Styrolpolymermatrix erfolgen. Die Zugabe des Wassers kann örtlich vor, mit oder nach der Treibmitteldosierung erfolgen. Eine 5 homogene Verteilung des Wassers kann mittels dynamischen oder statischen Misern erreicht werden.

In der Regel sind 0 bis 2, bevorzugt 0,05 bis 1,5 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Styrolpolymer, ausreichend.

10

Expandierbare Styrolpolymere (EPS) mit mindestens 90% des Innenwassers in Form von Innenwassertröpfchen mit einem Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 15 µm bilden beim Verschäumen Schaumstoffe mit ausreichender Zellzahl und homogener Schaumstruktur.

15

Die zugesetzte Treibmittel- und Wassermenge wird so gewählt, dass die expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) ein Expansionsvermögen  $\alpha$ , definiert als Schüttdichte vor dem Verschäumen/Schüttdichte nach dem Verschäumen höchstens 125 bevorzugt 25 bis 100 aufweisen.

20

Die erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymergranulate (EPS) weisen in der Regel eine Schüttdichte von höchstens 700 g/l bevorzugt im Bereich von 590 bis 660 g/l auf. Bei Verwendung von Füllstoffen können in Abhängigkeit von der Art und Menge des Füllstoffes Schüttdichten im Bereich von 590 bis 1200 g/l auftreten.

25

Des weiteren können der Styrolpolymerschmelze zusätzlich zu den Füllstoffen Additive, Keimbildner, Weichmacher, Flammenschutzmittel, lösliche und unlösliche anorganische und/oder organische Farbstoffe und Pigmente, z.B. IR-Absorber, wie Ruß, Graphit oder Aluminiumpulver gemeinsam oder räumlich getrennt, z.B. über Mischer oder

30 Seitenextruder zugegeben werden. In der Regel werden die Farbstoffe und Pigmente in Mengen im Bereich von 0,01 bis 30, bevorzugt im Bereich von 1 bis 5 Gew.-% zugesetzt. Zur homogenen und mikrodispersen Verteilung der Pigmente in dem Styrolpolymer kann es insbesondere bei polaren Pigmenten zweckmäßig sein ein Dispergierhilfsmittel, z.B. Organosilane, epoxygruppenhaltige Polymere oder Maleinsäurean-

35 hydrid-gepfropfte Styrolpolymere, einzusetzen. Bevorzugte Weichmacher sind Mineralöle, niedermolekulare Styrolpolymere, Phthalate, die in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Styrolpolymerisat, eingesetzt werden können.

40 Füllstoffe mit Partikelgrößen im Bereich von 0,1 bis 100 µm, insbesondere im Bereich von 0,5 und 10 µm ergeben im Polystyrol-Schaumstoff bei Gehalten von 10 Gew.-% eine Absenkung der Wärmeleitfähigkeit um 1 bis 3 mW. Daher lassen sich schon bei

geringeren Mengen an IR-Absorbern, wie Ruß und Graphit vergleichsweise niedrige Wärmeleitfähigkeiten erreichen.

Bevorzugt wird zur Verringerung der Wärmeleitfähigkeit ein IR-Absorber, wie Ruß oder

- 5 Graphit in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 2 bis 8 Gew.-% eingesetzt.

Bei Verwendung von geringeren Mengen an Füllstoffen, z. B. unter 5 Gew.-%, ist es auch möglich, Ruß in Mengen von 1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 10 bis

- 10 20 Gew.-% einzusetzen. Bei diesen hohen Rußgehalten wird die Rußzugabe bevorzugt aufgeteilt über den Hauptstrom- und einen Seitenstromextruder in die Styrolpolymerenschmelze eingemischt. Die Zugabe über Extruder ermöglicht eine einfache Zerkleinerung der Rußagglomerate auf eine mittlere Agglomeratgröße im Bereich von 0,3 bis 15 10 µm, bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 5 µm und homogene Färbung der expandierbaren Styrolpolymergranuläte, die zu geschlossenzelligen Schaumstoffpartikel mit einer Dichte im Bereich von 5 – 40 kg/m<sup>3</sup>, insbesondere 10 – 15 kg/m<sup>3</sup> verschäumt werden können. Die mit 10 bis 20 Gew.-% Ruß nach Verschäumen und Versintern erhältlichen Partikelschaumstoffe erreichen eine Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ , bestimmt bei 10°C nach DIN 52612, im Bereich von 30 bis 33 mW/mK.

20

Bevorzugt wird Ruß mit einer mittleren Primär-Teilchengröße im Bereich von 10 bis 300 nm, insbesondere im Bereich von 30 bis 200 nm eingesetzt. Die BET-Oberfläche liegt bevorzugt im Bereich von 10 bis 120 m<sup>2</sup>/g.

- 25 Als Graphit wird bevorzugt Graphit mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 1 bis 50 µm eingesetzt.

Expandierbare, Styrolpolymergranulate mit verringelter Wärmeleitfähigkeit, enthalten bevorzugt

30

- a) 5 bis 50 Gew.-% eines Füllstoffes, ausgewählt aus pulverförmigen anorganischen Stoffen, wie Talk, Kreide, Kaolin, Aluminiumhydroxid, Aluminiumnitrit, Aluminumsilikat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Titandioxid, Kreide, Calciumsulfat, Kaolin, Kieselsäure, Quarzmehl, Aerosil, Tonerde oder Wollastonit und

35

- b) 0,1 bis 10 Gew.-% Ruß oder Graphit

Besonders bevorzugt enthält das EPS-Granulat als Flammeschutzmittel Hexabromcyclo-

dodecan (HBCD) und als Flammeschutzsynergist Dicumyl oder Dicumylperoxid. Das

- 40 Gewichtsverhältnis von Flammeschutzsynergist zu organischer Bromverbindung liegt in der Regel im Bereich von 1 bis 20, bevorzugt im Bereich von 2 bis 5.

- Insbesondere bei der Verwendung von Carbonaten, wie Kreide als Füllstoff werden die von halogenierten Flammschutzmitteln, wie HBDC freigesetzten Halogenwasserstoffsäuren neutralisiert und die Korrosion von Anlagen bei der Verarbeitung vermieden oder verringert.

5

Erfnungsgemäße halogenfrei flammgeschützte, expandierbare, Styrolpolymergranulate, enthaltend bevorzugt

- a) 5 bis 50 Gew.-% eines Füllstoffes, ausgewählt aus pulverförmigen anorganischen Stoffen, wie Talk, Kreide, Kaolin, Aluminiumhydroxid, Aluminiumnitrit, Aluminumsilikat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Titandioxid, Kreide, Calciumsulfat, Kaolin, Kieselsäure, Quarzmehl, Areosil, Tonerde oder Wollastonit und
- b) 2 bis 40 Gew.-% Blähgraphit mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 10 bis 1000 µm, enthalten
- c) 0 bis 20 Gew.-% roter Phosphor oder ein organisches oder anorganisches Phosphat, Phosphit oder Phosphonat,
- d) 0 bis 10 Gew.-% Ruß oder Graphit.

Aufgrund der synergistischen Wirkung von Füllstoffen, wie Kreide mit Blähgraphit und rotem Phosphor oder einer Phosphorverbindung kann ein kostengünstiger, halogenfreier Flammschutz erreicht werden.

25

Bevorzugte halogenfrei flammgeschützte expandierbare Styrolpolymergranulate enthalten zusätzlich zu den Füllstoffen und Blähgraphit 1 bis 10 Gew.-% roter Phosphor, Triphenylphosphat oder 9,10-dihydro-9-oxa-10phospha-phenanthen-10-oxid und einen als IR-Absorber wirksamen, von Blähgraphit verschiedenen Graphit mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 0,1 bis 100 µm in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf Styrolpolymer.

Aufgrund seiner Schichtgitterstruktur ist Graphit in der Lage, spezielle Formen von Einlagerungsverbindungen zu bilden. In diesen sogenannten Zwischengitterverbindungen sind Fremdatome oder -moleküle in z.T. stöchiometrischen Verhältnissen in die Räume zwischen den Kohlenstoffatomen aufgenommen worden. Diese Graphitverbindungen, z.B. mit Schwefelsäure als Fremdmolekül, die auch in technischem Maßstab hergestellt werden, werden als Blähgraphit bezeichnet. Die Dichte dieses Blähgraphits liegt im Bereich von 1,5 bis 2,1 g/cm<sup>3</sup>, die mittlere Teilchengröße im allgemeinen zweckmäßigigerweise bei 10 bis 1000 µm, im vorliegenden Fall vorzugsweise bei 20 bis 500 µm und insbesondere bei 30 bis 300 µm.

- Als Phosphorverbindungen können anorganische oder organische Phosphate, Phosphate oder Phosphonate sowie roter Phosphor, eingesetzt werden. Bevorzugte Phosphorverbindungen sind beispielsweise Diphenylphosphat, Triphenylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Ammoniumpolyphosphat, Resorcinoldiphenylphosphat, Melaminphosphat, Phenylphosphonsäuredimethylester oder Dimethylmethyolphosphonat.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymerisate wird das Treibmittel in die Polymerschmelze eingemischt. Das Verfahren umfasst die Stufen a) Schmelzerzeugung, b) Mischen c) Kühlen d) Fördern und e) Granulieren. Jede dieser Stufen kann durch die in der Kunststoffverarbeitung bekannten Apparate oder Apparatekombinationen ausgeführt werden. Zur Einmischung eignen sich statische oder dynamische Mischer, beispielsweise Extruder. Die Polymerschmelze kann direkt aus einem Polymerisationsreaktor entnommen werden oder direkt in dem Mischextruder oder einem separaten Aufschmelzextruder durch Aufschmelzen von Polymergranulaten erzeugt werden. Die Kühlung der Schmelze kann in den Mischaggregaten oder in separaten Kühlern erfolgen. Für die Granulierung kommen beispielsweise die druckbeaufschlagte Unterwassergranulierung, Granulierung mit rotierenden Messern und Kühlung durch Sprühvernebelung von Temperierflüssigkeiten oder Zerstäubungsgranulation in Betracht. Zur Durchführung des Verfahrens geeignete Apparateanordnungen sind z.B.:

- a) Polymerisationsreaktor – statischer Mischer/Kühler – Granulator
- b) Polymerisationsreaktor – Extruder – Granulator
- c) Extruder – statischer Mischer – Granulator
- d) Extruder – Granulator

Weiterhin kann die Anordnung Seitenextruder zur Einbringung von Additiven, z.B. von Feststoffen oder thermisch empfindlichen Zusatzstoffen aufweisen.

- Die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze wird in der Regel mit einer Temperatur im Bereich von 140 bis 300°C, bevorzugt im Bereich von 160 bis 240°C durch die Düsenplatte gefördert. Eine Abkühlung bis in den Bereich der Glasübergangstemperatur ist nicht notwendig.
- Die Düsenplatte wird mindestens auf die Temperatur der treibmittelhaltigen Polystyrolschmelze beheizt. Bevorzugt liegt die Temperatur der Düsenplatte im Bereich von 20 bis 100°C über der Temperatur der treibmittelhaltigen Polystyrolschmelze. Dadurch werden Polymerablagerungen in den Düsen verhindert und eine störungsfreie Granulierung gewährleistet.
- Um marktfähige Granulatgrößen zu erhalten sollte der Durchmesser (D) der Düsenbohrungen am Düsenaustritt im Bereich von 0,2 bis 1,5 mm, bevorzugt im Bereich von

0,3 bis 1,2 mm, besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 0,8 mm liegen. Damit lassen sich auch nach Strangauweitung Granulatgrößen unter 2 mm, insbesondere im Bereich 0,4 bis 1,4 mm gezielt einstellen.

- 5 Die Strangauweitung kann außer über die Molekulargewichtsverteilung durch die Düsengeometrie beeinflusst werden. Die Düsenplatte weist bevorzugt Bohrungen mit einem Verhältnis L/D von mindestens 2 auf, wobei die Länge (L) den Düsenbereich, dessen Durchmesser höchstens dem Durchmesser (D) am Düsenaustritt entspricht, bezeichnet. Bevorzugt liegt das Verhältnis L/D im Bereich von 3 – 20.

- 10 Im allgemeinen sollte der Durchmesser (E) der Bohrungen am Düseneintritt der Düsenplatte mindestens doppelt so groß wie der Durchmesser (D) am Düsenaustritt sein.

- 15 Eine Ausführungsform der Düsenplatte weist Bohrungen mit konischem Einlauf und einem Einlaufwinkel  $\alpha$  kleiner  $180^\circ$ , bevorzugt im Bereich von  $30$  bis  $120^\circ$  auf. In einer weiteren Ausführungsform besitzt die Düsenplatte Bohrungen mit konischem Auslauf und einen Auslaufwinkel  $\beta$  kleiner  $90^\circ$ , bevorzugt im Bereich von  $15$  bis  $45^\circ$ . Um gezielte Granulatgrößenverteilungen der Styrolpolymeren zu erzeugen kann die Düsenplatte mit Bohrungen unterschiedlicher Austrittsdurchmesser (D) ausgerüstet werden. Die 20 verschiedenen Ausführungsformen der Düsengeometrie können auch miteinander kombiniert werden.

Ein besonders bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren, umfasst die Schritte

- 25 a) Polymerisation von Styrolmonomer und gegebenenfalls copolymersierbaren Monomeren,
- b) Entgasungung der erhaltenen Styrolpolymerschmelze,
- 30 c) Einmischen des Treibmittels und gegebenenfalls Additiven, in die Styrolpolymerschmelze mittels statischen oder dynamischen Mischer bei einer Temperatur von mindestens  $150^\circ\text{C}$ , bevorzugt  $180$  -  $260^\circ\text{C}$ ,
- 35 d) Kühlen der treibmittelhaltigen Styrolpolymerschmelze auf eine Temperatur, die mindestens  $120^\circ\text{C}$ , bevorzugt  $150$  -  $200^\circ\text{C}$  beträgt,
- e) Zugabe des Füllstoffs,
- 40 f) Austrag durch eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren Durchmesser am Düsenaustritt höchstens 1,5 mm beträgt und

g) Granulieren der treibmittelhaltigen Schmelze.

In Schritt g) kann die Granulierung direkt hinter der Düsenplatte unter Wasser bei einem Druck im Bereich von 1 bis 25 bar, bevorzugt 5 bis 15 bar erfolgen.

5

Variabler Gegendruck im UWG gibt die Möglichkeit gezielt sowohl kompakte als auch angeschäumte Granulate herzustellen. Auch bei Einsatz von Nukleierungsmitteln bleibt das Anschäumen an den Düsen des UWG kontrollierbar.

10 Die Granulierung von gasbeladenen Schmelzen bzw. Polymersträngen deutlich oberhalb ihrer Glastemperatur stellt hinsichtlich der Herstellung kompakter Granulate eine Herausforderung dar, da ein Anschäumen häufig nur schwer zu unterdrücken ist. Dies gilt insbesondere in Gegenwart von Nukleierungsmitteln, wie anorganischen oder organischen Feststoffpartikeln oder Phasengrenzflächen in Blends.

15

Der Einsatz einer druckbeaufschlagten Unterwassergranulierung mit Drücken im Bereich von 1 bis 40 bar, insbesondere im Bereich von 4 bis 20 bar löst das Problem. Darüber hinaus kann das Anschäumen der Granulate auch in Gegenwart von Nukleierungsmitteln nicht nur vollständig unterdrückt werden (kompakte Granulate), sondern 20 auch gezielt gesteuert werden (leicht angeschäumte Granulate, Schüttdichte 40 bis 550 g/l).

25 Im Falle der kompakten Granulate wird (gegebenenfalls nach Beschichtung) in strömendem Wasserdampf zu Schaumstoffperlen mit einer Dichte von üblicherweise 10 - 50 kg/m<sup>3</sup> vorgesäumt, 24 Stunden zwischengelagert und anschließend in gasdichten Formen mit Wasserdampf zu Schaumstoffkörpern verschweißt.

Zum Erzielen besonders niedriger Schüttdichten, kann mehrfach in dieser Weise geschäumt werden, wobei die Granulate üblicherweise zwischen den Schäumschritten 30 zwischengelagert und unter Umständen getrocknet werden. Die angeschäumten, trockenen Granulate können in Wasserdampf oder einem Gasgemisch, das mindestens 50 Vol.-% Wasser enthält, vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 130°C auf noch niedriger Dichten weiter geschäumt werden. Die angestrebten Schütt-dichten liegen bei weniger als 25g/l, insbesondere zwischen 8 und 16g/l.

35

Aufgrund der Polymerisation in Stufe a) und Entgasung in Stufe b) steht für die Treibmittelimpregnierung in Stufe c) direkt eine Polymerschmelze zur Verfügung und ein Aufschmelzen von Styrolpolymeren ist nicht notwendig. Dies ist nicht nur wirtschaftlicher, sondern führt auch zu expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) mit niedrigen Styrolmonomerengehalten, da die mechanischen Schereinwirkung im Aufschmelzbereich eines Extruders, die in der Regel zu einer Rückspaltung von Monomeren führt, vermieden wird. Um den Styrolmonomerengehalt niedrig zu halten, insbesondere unter 500

- ppm mit Styrolmomomerengehalten, ist es ferner zweckmäßig, den mechanischen und thermischen Energieeintrag in allen folgenden Verfahrensstufen so gering wie möglich zu halten. Besonders bevorzugt werden daher Scherraten unter 50/sec, bevorzugt 5 bis 30/sec, und Temperaturen unter 260°C sowie kurze Verweilzeiten im Bereich von 1 bis 20, bevorzugt 2 bis 10 Minuten in den Stufen c) bis e) eingehalten. Besonders bevorzugt werden ausschließlich statische Mischer und statische Kühler im gesamten Verfahren eingesetzt. Die Polymerschmelze kann durch Druckpumpen, z. B. Zahnradpumpen gefördert und ausgetragen werden.
- 10 Eine weitere Möglichkeit zur Verringerung des Styrolmonomerengehaltes und/oder Restlösungsmittel wie Ethylbenzol besteht darin, in Stufe b) eine Hochentgasung mittels Schleppmitteln, beispielsweise Wasser, Stickstoff oder Kohlendioxid, vorzusehen oder die Polymerisationsstufe a) anionisch durchzuführen. Die anionische Polymerisation von Styrol führt nicht nur zu Styrolpolymeren mit niedrigem Styrolmonomeranteil, 15 sondern gleichzeitig zur geringen Styrololigomeranteilen.
- Zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit können die fertigen expandierbaren Styrolpolymergranulate durch Glycerinester, Antistatika oder Antiverklebungsmittel beschichten werden.
- 20 Die erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymergranulate (EPS) weisen in Abhängigkeit von Füllstoff-Art und -Gehalt in der Regel höhere Schüttdichten auf, die im allgemeinen im Bereich von 590 bis 1200 g/l liegen.
- 25 Die erfindungsgemäßen expandierbaren thermoplastischen Polymergranulate zeigen auch bei geringen Treibmittelgehalten ein gutes Expansionsvermögen. Die Verklebung ist auch ohne Beschichtung deutlich geringer als bei herkömmlichen EPS-Perlen.
- 30 Die erfindungsgemäßen expandierbaren, Styrolpolymergranulate können mittels Heißluft oder Wasserdampf zu Schaumpartikeln mit einer Dichte im Bereich von 8 bis 200 kg/m<sup>3</sup>, bevorzugt im Bereich von 10 bis 50 kg/m<sup>3</sup> vorgeschäumt und anschließend in einer geschlossenen Form zu Schaumstoffformkörpern verschweißt werden.

Beispiele:

Beispiele 1 bis 17:

- 5 Für die Beispiele wurde eine Polystyrolschmelze aus PS VPT der BASF Aktiengesellschaft mit einer Viskositätszahl VZ von 75 ml/g ( $M_w = 185.000$  g/mol, Uneinheitlichkeit  $M_w/M_n = 2,6$ ) eingesetzt, in die zusätzlich 6 Gew.-% n-Pantan, bezogen auf die gesamte Polymerschmelze, eingemischt wurden. In den Beispielen 1 bis 3 wurden lediglich 4 Gew.-% n-Pantan zugemischt.

10

Als Füllstoffe wurden verwendet:

Kreide: Ulmer Weiss XM, Omya GmbH; Mittlerer Teilchendurchmesser 4,8  $\mu\text{m}$

15 Kaolin: Kaolin B22, Blancs Mineraux

Talk: Finntalc, Finnminerals; 99 % der Teilchen unter 20  $\mu\text{m}$

Aluminiumhydroxid: Apral 15, Nabaltec GmbH

20

Mikroglaskugeln: Mikroglaskugeln PA, Potters-Ballotini GmbH

Die treibmittelhaltige Schmelzemischung wurde im Kühler von ursprünglich 260 auf 190 °C abgekühlt. Am Ausgang des Kühlers wurde über einen Seitenstromextruder 25 eine Füllstoff-haltige Polystyrolschmelze zudosiert, so dass sich der in Tabelle 1 für den jeweiligen Füllstoff angeführte Gewichtsanteil, bezogen auf das Granulat, eingestellt wurde. Die Füllstoff-haltige Polystyrolschmelze wurde bei einem Durchsatz von 60 kg/h durch eine Düsenplatte mit 32 Bohrungen (Durchmesser der Düse 0,75 mm) gefördert. Mit Hilfe einer druckbeaufschlagten Unterwassergranulierung wurden kompakte Granulate mit enger Größenverteilung hergestellt. Die im gemessenen Pentan-gehalte im Granulat nach der Granulierung und nach 14 Tagen Lagerung sind in Tabelle 30 1 zusammengestellt

Diese Granulate wurden in strömendem Wasserdampf zu Schaumstoffperlen mit einer 35 Dichte von 20 g/l vorgeschaumt, 12 Stunden zwischengelagert und anschließend in gasdichten Formen mit Wasserdampf zu Schaumstoffkörpern verschweißt.

Vergleichsversuch:

Der Vergleichsversuch wurde wie die Beispiele 1 bis 17, jedoch ohne Zusatz von Füllstoffen durchgeführt.

5

Zur Beurteilung des Brandverhaltens erfolgte eine Beflammlung des Schaumstoffformkörpers mit einer Bunsenbrennerflamme für die Dauer von 2 Sekunden. Während der aus dem Vergleichsversuch hergestellte Schaumstoffformkörper abbrannte, war der aus Beispiel 17 erhaltenen Schaumstoffformkörper selbstverlöschend.

10

Tabelle 1:

Beispiel	Füllstoff	[Gew.-%]	Pentangehalt [Gew.-%]	Pentangehalt 14d [Gew.-%]
V1	-		5,3	5,1
1	Talkum	10	3,7	3,6
2	Talkum	20	3,7	3,6
3	Talkum	30		
4	Kreide	10	5,3	5,2
5	Kreide	15	5,3	4,7
6	Kreide	20	5,1	4,4
7	Kaolin	10	5,3	5,2
8	Kaolin	20	5,3	5,1
9	Glaskugeln	10	5,3	
10	Glaskugeln	20	5,1	
11	Stärke	10		
12	Stärke	20		
13	Holzmehl	5		
14	Holzmehl	10		
15	Brandschlacke	10		
16	Brandschlacke	20		
17	Aluminiumhydroxid	10		

Tabelle 2: Expandierbarkeit der Granulate (Schüttdichte [g/l])

Schäumzeit [sec]	V1	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6	B 7	B 8	B 9	B 10	B. 17
1				20,8	23,8	25,0	25,0	23,8	27,8	22,7		
2	22,7			15,6	16,7	18,5	16,7	16,7	15,6	19,2	17,2	
3	17,9			33,3	17,2	16,7	19,2	17,2	18,5	16,1	20,8	16,7
4	15,6			29,4	20,8	17,9	23,8	19,2	20	17,2	21,7	17,2
5	15,2	25		29,4	22,7	18,5						17,9
6	14,7	22,7	25,0	31,3	19,2							18,5
7	16,1	21,7										
8		22,7	22,7	35,8								
10			22,7	38,5								
12				23,8								

Zur Bestimmung der Verklebung wurden die vorgesäumten Perlen über ein grobmaschiges Sieb gegeben und der im Sieb verbliebene Anteil bestimmt.

Tabelle 3: Verklebung

Beispiel	V	4	5	7
Verklebung [Gew.-%]	3,0	0,2	0,3	0,1

- Zur Beurteilung der Verschweißung der Schaumpartikel wurde ein 4 cm dicker Schaumstoff-Probekörper zerbrochen und der Anteil von zerstörten Schaumperlen und nichtzerstörten Perlen an der Bruchoberfläche ermittelt. Die Bruchverschweißung charakterisiert den Zusammenhalt der Perlen und ist damit ein Maß für die mechanischen Eigenschaften, wie Biegeverhalten. Die Oberflächengüte (Lunker, Zwickel) wurde wie in Tabelle 4 zusammengestellt beurteilt. Die Geschlossenheit wurde aus rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (REM) der Schaumstoffe ermittelt.

Tabelle 4: Eigenschaften der Schaumstoffformkörper

Beispiel	Verschweißung [%]	Oberfläche	Geschlossenheit [%]
V	90	gut	95
2	70	zufriedenstellend	85
4	90	gut	90
7	85	gut	90
9	90	gut	90

- 15 Beispiele 1a, 5a, 7a und 14a:

Die Beispiele 1a, 5a, 7a und 14a wurden entsprechend den Beispielen 1, 5, 7 und 14 durchgeführt, jedoch mit dem Zusatz von 1 Gew.-% eines Styrol-Maleinsäureanhydrid-copolymeren mit 12 Gew.-% Maleinsäureanhydrid (Dylark®) als Haftvermittler. Tabelle 20 4 zeigt die Druckfestigkeiten der Schaumstoffformkörper.

Tabelle 5: Druckfestigkeiten der Schaumformkörper

Beispiel	Ohne Dylark®	mit 1 Gew.-% Dylark®
V	+/-	+/-
1, 1a	+/-	+
5, 5a	-	+
7, 7a	+	+
14,14a	+/-	+

• Beurteilung der Druckfestigkeit:

+/-: vergleichbar mit VPT ohne Füllstoff

-: geringfügig schlechtere Druckfestigkeit

5 - -: deutlich verschlechterte Druckfestigkeit

+ : verbesserte Druckfestigkeit

+ +: deutlich verbesserte Druckfestigkeit

Beispiele 18 – 20 und Vergleichsversuche V2, V3:

10

In eine Polystyrolschmelze aus PS 158 K der BASF Aktiengesellschaft mit einer Viskositätszahl VZ von 98 ml/g ( $M_w = 280.000 \text{ g/mol}$ , Uneinheitlichkeit  $M_w/M_n = 2,8$ ) wurden in einem Extruder 7 Gew.-%, bezogen auf Polystyrol, Pentan eingemischt. Nach Ab-

15

kühlen der treibmittelhaltigen Schmelze von ursprünglich 260 °C auf eine Temperatur von 190 °C, wurden über einen Seitenstromextruder ein Gemisch aus Polystyrolschmelze, Füllstoff (Kreide, Ulmer Weiß (Omya)), IR-Absorber (Ruß oder Graphit, UF298 Kropfmühl) und Flammenschutzmittel (HBCD) entsprechend Tabelle 1 zugegeben und in den Hauptstrom eingemischt. Zusätzlich auf der Höhe des Seitenstromextruders über eine Dosieranze mittels einer Kolbenpumpe die in Pentan gelöste Flammenschutz-

20

synergisten Dicumyl (DC) bzw. Dicumylperoxid dem gekühlten Hauptstrom zudosiert.

Das Gemisch aus Polystyrolschmelze, Treibmittel, Flammenschutzmittel und Synergist wurde mit 60 kg/h durch eine Düsenplatte mit 32 Bohrungen (Durchmesser der Düse 0,75 mm) gefördert. Mit Hilfe einer druckbeaufschlagten Unterwassergranulierung wurden kompakte Granulate mit enger Größenverteilung hergestellt.

Diese Granulate wurden in strömendem Wasserdampf zu Schaumstoffperlen (20 g/l) vorgeschaumt, 24 Stunden zwischengelagert und anschließend in gasdichten Formen mit Wasserdampf zu Schaumstoffkörpern verschweißt.

25

Nachbrennzeiten von unterhalb 6 Sekunden sind geeignet um den B2 Test nach DIN 4102 zu bestehen.

Tabelle 6:

Bsp	Füllstoff [Gew.-%]	IR-Absorber [Gew.-%]	HBCD [Gew.-%]	Flammschutzsynergist [Gew.-%]	Dichte des Schaumstoffes [kg/m <sup>3</sup> ]	Wärmeleitzahl [mW/mK]	Nachbrennzeit [sec]
V2	10		1,2	0,3 DCP	20,4	32,7	5
V3	20		2,0	0,4 DC	23,9	31,5	6
18	10	0,5 Graphit	2,0	0,4 DCP	17,1	31,9	3
19	10	1,0 Ruß	2,0	0,3 DCP	18,8	32,0	3
20	5	4 Graphit	2,5	0,4 DCP	12,9	30,9	4

## 5 Beispiele 21 – 23

## Beispiel 21:

Für das Beispiel wurde eine Polystyrolschmelze aus PS 148G der BASF Aktiengesellschaft mit einer Viskositätszahl VZ von 83 ml/g ( $M_w = 220.000$  g/mol, Uneinheitlichkeit 10  $M_w/M_n = 2,8$ ) eingesetzt, in die 7 Gew.-% n-Pentan und 0,3 Gew.-% Wasser eingemischt wurden. Nach Abkühlen der treibmittelhaltigen Schmelze von ursprünglich 260°C auf eine Temperatur von 190°C, wurde das Gemisch aus Polystyrolschmelze und Treibmittel mit 60 kg/h durch eine Düsenplatte mit 32 Bohrungen (Durchmesser der Düse 0,75 mm) gefördert. Mit Hilfe einer druckbeaufschlagten Unterwassergranulierung (4 bar) wurden angeschäumte Granulate (Schüttdichte 550 kg/m<sup>3</sup>) mit enger Größenverteilung hergestellt.

## Beispiel 22:

Für das Beispiel wurde eine Polystyrolschmelze aus PS 148G der BASF Aktiengesellschaft mit einer Viskositätszahl VZ von 83 ml/g ( $M_w = 220.000$  g/mol, Uneinheitlichkeit 20  $M_w/M_n = 2,8$ ) eingesetzt, in die 7 Gew.-% n-Pentan und 10 Gew.-% Kreide eingemischt wurden. Nach Abkühlen der treibmittelhaltigen Schmelze von ursprünglich 260°C auf eine Temperatur von 190°C, wurde im Seitenstrom (Extruder) ein Gemisch aus Polystyrolschmelze und Füllstoff zugegeben und in den Hauptstrom eingemischt, 25 so dass das Endprodukt 10 Gew.-% Füllstoff enthielt. Das Gemisch aus Polystyrolschmelze, Treibmittel und Füllstoff wurde mit 60 kg/h durch eine Düsenplatte mit 32 Bohrungen (Durchmesser der Düse 0,75 mm) gefördert. Mit Hilfe einer druckbeaufschlagten Unterwassergranulierung (12 bar) wurden kompakte Granulate mit enger Größenverteilung hergestellt.

30

## Beispiel 23:

Für das Beispiel wurde eine Polystyrolschmelze aus PS 148G der BASF Aktiengesellschaft mit einer Viskositätszahl VZ von 83 ml/g ( $M_w = 220.000$  g/mol, Uneinheitlichkeit

- Mw/Mn = 2,8) eingesetzt, in die 7 Gew.-% n-Pentan, 0,3 Gew.-% Wasser und 10 Gew.-% Kreide eingemischt wurden. Nach Abkühlen der treibmittelhaltigen Schmelze von ursprünglich 260°C auf eine Temperatur von 190°C, wurde der Füllstoff über einen Seitenstromextruder in Form einer Polystyrolschmelzemischung zugegeben und in den 5 Hauptstrom eingemischt, so dass das Endprodukt 10 Gew.-% Füllstoff enthielt. Das Gemisch aus Polystyrolschmelze, Treibmittel und Füllstoff wurde mit 60 kg/h durch eine Düsenplatte mit 32 Bohrungen (Durchmesser der Düse 0,75 mm) gefördert. Mit Hilfe einer druckbeaufschlagten Unterwassergranulierung (4 bar) wurden angeschäumte Granulate (380 kg/m<sup>3</sup>) mit enger Größenverteilung hergestellt.

10

## Beispiele 24 - 27:

- 7 Gew.-% n-Pentan wurden in eine Polystyrolschmelze aus PS 148G der BASF Aktiengesellschaft mit einer Viskositätszahl VZ von 83 ml/g ( $M_w = 220.000$  g/mol, Uneinheitlichkeit  $M_w/M_n = 2,9$ ) eingemischt. Nach Abkühlen der treibmittelhaltigen Schmelze von ursprünglich 260 °C auf eine Temperatur von 190 °C, wurde über einen Seitenstromextruder eine Polystyrolschmelze zugegeben, welche die in Tabelle 1 genannten Füllstoffe (Kreide) und die entsprechenden Flammenschutzmittelmischung (Blähgraphit: ES 350 F5 der Fa. Kropfmühl, roter Phosphor, Triphenylphosphat (TPP) oder, 10 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (DOP)) und in den Hauptstrom eingemischt. Die angegebenen Mengen in Gew.-% beziehen auf die gesamte Polystyrolmenge.

Das Gemisch aus Polystyrolschmelze, Treibmittel, Füllstoff und Flammenschutzmittel 15 wurde mit 60 kg/h durch eine Düsenplatte mit 32 Bohrungen (Durchmesser der Düse 0,75 mm) gefördert. Mit Hilfe einer druckbeaufschlagten Unterwassergranulierung wurden kompakte Granulate mit enger Größenverteilung hergestellt.

Diese Granulate wurden in strömendem Wasserdampf zu Schaumstoffperlen (10-15g/l) 20 vorgeschaumt, 24 Stunden zwischengelagert und anschließend in gasdichten Formen mit Wasserdampf zu Schaumstoffkörpern verschweißt.

Vor Untersuchung des Brandverhaltens und der Wärmeleitfähigkeit wurden die Probenkörper für mindestens 72 Stunden gelagert. Die Beispiele 1 – 4 waren selbstverlöschend und bestanden den Brandtest B2 nach DIN 4102.

Tabelle 7:

Beispiel	Kreide [Gew.-%]	Blähgrafit [Gew.-%]	Phosphor(verbinding) [Gew.-%]	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Wärmeleitzahl [mW/m*K]
24	5	6	4, roter Phosphor 1,5 TPP	12,5	36,0
25	10	6	6, roter Phosphor		
26	5	10	6 TPP	12,7	34,5
27	5	6	6 DOP		

· Patentansprüche:

1. Partikelschaumstoffformteile, erhältlich durch Verschweißen von vorgeschaumten Schaumpartikeln aus expandierbaren, Füllstoff enthaltenden, thermoplastischen Polymergranulaten, dadurch gekennzeichnet, dass der Partikelschaumstoff eine Dichte im Bereich von 8 bis 200 g/l aufweist.  
5
2. Partikelschaumstoffformteile nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mehr als 80 % der Zellen der einzelnen Schaumpartikel geschlossen zellig sind.  
10
3. Partikelschaumstoffformteile nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie als thermoplastisches Polymer ein Styrolpolymer enthalten.  
15
4. Partikelschaumstoffformteile nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Füllstoffes 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das thermoplastische Polymer, beträgt.  
20
5. Partikelschaumstoffformteile nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Füllstoff pulvelförmige anorganische Stoffe, wie Talk, Kreide, Kaolin, Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Aluminiumnitrit, Aluminiumsilikat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Kieselsäure, Quarzmehl, Aerosil, Tonerde oder Wollastonit enthalten.  
25
6. Partikelschaumstoffformteile nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Füllstoffe Kugel- oder faserförmige, anorganische Stoffe, wie Glaskugeln, Glasfasern oder Kohlefasern enthalten.  
30
7. Expandierbare, thermoplastische Polymergranulate, dadurch gekennzeichnet, dass sie 5 bis 50 Gew.-% eines Füllstoffes, ausgewählt aus  
35
- a) pulvelförmigen anorganischen Stoffen, wie Talk, Kreide, Kaolin, Aluminiumhydroxid, Aluminiumnitrit, Aluminiumsilikat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Kieselsäure, Quarzmehl, Areosil, Talk, Tonerde oder Wollastonit oder
- b) Kugel- oder faserförmigen, anorganischen Stoffen, wie Glaskugeln, Glasfasern oder Kohlefasern enthalten.

8. Expandierbare, thermoplastische Polymergranulate nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie
- 5        a) 5 bis 50 Gew.-% eines Füllstoffes, ausgewählt aus pulverförmigen anorganischen Stoffen, wie Talk, Kreide, Kaolin, Aluminiumhydroxid, Aluminiumnitrit, Aluminiumsilikat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Titandioxid, Kreide, Calciumsulfat, Kaolin, Kieselsäure, Quarzmehl, Areosil, Tonerde oder Wolastonit und

10      b) 2 bis 40 Gew.-% Blähgraphit mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 10 bis 1000 µm, enthalten

c) 0 bis 20 Gew.-% roten Phosphor oder ein organisches oder anorganisches Phosphat, Phosphit oder Phosphonat,

15      d) 0 bis 10 Gew.-% Ruß oder Graphit,

enthalten.

20      9. Expandierbare, thermoplastische Polymergranulate nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie 3 bis 7 Gew.-% eines organischen Treibmittels enthalten.

25      10. Verfahren zur Herstellung von expandierbaren thermoplastischen Polymergranulaten, umfassend die Schritte

- a) Einmischen eines organischen Treibmittels und 5-50 Gew.-% eines Füllstoffes, in die Polymerschmelze mittels statischen oder dynamischen Mischer bei einer Temperatur von mindestens 150°C,
- 30      b) Kühlen der treibmittel- und Füllstoff-haltigen Polymerschmelze auf eine Temperatur von mindestens 120°C,
- c) Austrag durch eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren Durchmesser am Düsenaustritt höchstens 1,5 mm beträgt und
- 35      d) Granulieren der treibmittelhaltigen Schmelze direkt hinter der Düsenplatte unter Wasser bei einem Druck im Bereich von 1 bis 20 bar.

40      11. Verfahren zur Herstellung von Partikelschaumstoffformteilen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man expandierbare, thermoplastische Polymergranulate gemäß Anspruch 7 in einem ersten Schritt mittels Heißluft oder Wasserdampf zu Schaumpartikeln mit einer Dichte im Bereich von 8 bis 200 g/l verschäumt und in einem 2. Schritt in einer geschlossenen Form verschweißt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/013748

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7 C08J9/16 C08J9/232

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 002 829 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 24 May 2000 (2000-05-24) paragraphs '0014! - '0017! examples 1,2 claims 1,2 ----- DE 38 14 783 A1 (BASF AG, 6700 LUDWIGSHAFEN, DE) 9 November 1989 (1989-11-09) example 1 page 3, line 23 - line 32 claim 1 ----- -/-	1-7,9,11
X		1-5,11

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

Date of mailing of the International search report

24 February 2005

04/03/2005

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vaccaro, E

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/013748

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98/51735 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; GLUECK, GUICARD; HAHN, KLAUS; KAEMPFER, KNUT) 19 November 1998 (1998-11-19) cited in the application examples 1,3-9 claims -----	1-9,11
X	WO 03/035728 A (POLIMERI EUROPA S.P.A; GHIDONI, DARIO; LANFREDI, ROBERTO; FRIGERIO, GI) 1 May 2003 (2003-05-01) cited in the application examples 1,2 tables claims -----	1-6,11
A	EP 0 863 175 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 9 September 1998 (1998-09-09) the whole document -----	1-11

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/013748

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 1002829	A 24-05-2000	DE EP	19852683 A1 1002829 A1	18-05-2000 24-05-2000
DE 3814783	A1 09-11-1989	JP	1318055 A	22-12-1989
WO 9851735	A 19-11-1998	WO AT AU DE EP JP US	9851735 A1 196158 T 2897997 A 59702327 D1 0981574 A1 2001525001 T 6340713 B1	19-11-1998 15-09-2000 08-12-1998 12-10-2000 01-03-2000 04-12-2001 22-01-2002
WO 03035728	A 01-05-2003	IT BR CA WO EP US	MI20012168 A1 0212954 A 2462137 A1 03035728 A1 1448681 A1 2004242713 A1	18-04-2003 13-10-2004 01-05-2003 01-05-2003 25-08-2004 02-12-2004
EP 0863175	A 09-09-1998	DE DE EP	19709119 A1 59801364 D1 0863175 A2	10-09-1998 11-10-2001 09-09-1998

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013748

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 C08J9/16 C08J9/232

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)  
 IPK 7 C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 002 829 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 24. Mai 2000 (2000-05-24) Absätze '0014! - '0017! Beispiele 1,2 Ansprüche 1,2 -----	1-7, 9, 11
X	DE 38 14 783 A1 (BASF AG, 6700 LUDWIGSHAFEN, DE) 9. November 1989 (1989-11-09) Beispiel 1 Seite 3, Zeile 23 - Zeile 32 Anspruch 1 ----- -/-	1-5, 11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'&amp;' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

24. Februar 2005

04/03/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchebehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Vaccaro, E

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013748

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98/51735 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; GLUECK, GUISCARD; HAHN, KLAUS; KAEMPFER, KNUT) 19. November 1998 (1998-11-19) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1,3-9 Ansprüche -----	1-9,11
X	WO 03/035728 A (POLIMERI EUROPA S.P.A; GHIDONI, DARIO; LANFREDI, ROBERTO; FRIGERIO, GI) 1. Mai 2003 (2003-05-01) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1,2 Tabellen Ansprüche -----	1-6,11
A	EP 0 863 175 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 9. September 1998 (1998-09-09) das ganze Dokument -----	1-11

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013748

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1002829	A	24-05-2000	DE EP	19852683 A1 1002829 A1	18-05-2000 24-05-2000
DE 3814783	A1	09-11-1989	JP	1318055 A	22-12-1989
WO 9851735	A	19-11-1998	WO AT AU DE EP JP US	9851735 A1 196158 T 2897997 A 59702327 D1 0981574 A1 2001525001 T 6340713 B1	19-11-1998 15-09-2000 08-12-1998 12-10-2000 01-03-2000 04-12-2001 22-01-2002
WO 03035728	A	01-05-2003	IT BR CA WO EP US	MI20012168 A1 0212954 A 2462137 A1 03035728 A1 1448681 A1 2004242713 A1	18-04-2003 13-10-2004 01-05-2003 01-05-2003 25-08-2004 02-12-2004
EP 0863175	A	09-09-1998	DE DE EP	19709119 A1 59801364 D1 0863175 A2	10-09-1998 11-10-2001 09-09-1998